

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **07-181625**
(43)Date of publication of application : **21.07.1995**

(51)Int.Cl.

G03C 1/79
D21H 19/80
D21H 19/20
G03C 1/95
G03G 7/00

(21)Application number : **05-328088**

(71)Applicant : **MITSUBISHI PAPER MILLS LTD**

(22)Date of filing : **24.12.1993**

(72)Inventor : **MATSUSHITA TOSHIHIKO
MORITA YUICHI**

(54) PHOTOGRAPHIC PRINTING PAPER CAPABLE OF FIXING TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the photographic printing paper capable of fixing the toner through the electrophotographic transfer system on the nonimage side of the photographic printing paper on which an image has been printed by imparting a critical surface tension not below a specified value to the film-forming resin of the printing paper.

CONSTITUTION: The photographic printing paper having the toner fixability is coated with a polyolefin resin on the surface of a support on the side coated with photographic constituent layers and with the resin capable of forming a film and having a critical surface tension of ≥ 27 dyne/cm on the rear side of the support. This film-forming resin is, preferably, a polyolefin resin, especially, a polyethylene resin, and it is an essential condition that the resin of the toner and the film-forming resin have compatibility with each other, that is, that each has the critical surface tension approximate to each other.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-181625

(43)公開日 平成7年(1995)7月21日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 3 C 1/79
D 2 1 H 19/80
19/20

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

D 2 1 H 1/34 D
G 0 3 C 1/76 5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平5-328088

(22)出願日

平成5年(1993)12月24日

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 松下 壽彦

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72)発明者 森田 友一

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(54)【発明の名称】 トナー一定着性を備えた写真用印画紙

(57)【要約】

【目的】複写画像の鮮明性及びトナー一定着性の優れた
写真用印画紙を提供する。

【構成】写真構成層塗設側の支持体表面にポリオレフ
イン樹脂が被覆され、該裏面にフィルム形成能ある樹脂
が、特定な臨界表面張力 γ_c 値(20°C)を有するもの
であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 写真構成層塗設側の支持体表面にポリオレフィン樹脂が被覆され、該支持体裏面にフィルム形成能ある樹脂が被覆された写真用印画紙で、且つ該フィルム形成能ある樹脂が、 27 dyne/cm 以上の臨界表面張力 γ_c 値(20°C)を有することを特徴とするトナーワーク性を備えた写真用印画紙。

【請求項2】 フィルム形成能ある樹脂が、 30 dyne/cm 以上の臨界表面張力 γ_c 値(20°C)を有することを特徴とする請求項1記載のトナーワーク性を備えた写真用印画紙。

【請求項3】 ポリオレフィン樹脂が、ポリエチレン樹脂であることを特徴とする請求項1又は2記載のトナーワーク性を備えた写真用印画紙。

【請求項4】 ポリオレフィン樹脂が、二酸化チタンを含むものであることを特徴とする請求項1～3のいずれか記載のトナーワーク性を備えた写真用印画紙。

【請求項5】 フィルム形成能ある樹脂が、ポリオレフィン樹脂であることを特徴とする請求項1～4のいずれか記載のトナーワーク性を備えた写真用印画紙。

【請求項6】 ポリオレフィン樹脂が、ポリエチレン樹脂であることを特徴とする請求項5記載のトナーワーク性を備えた写真用印画紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、写真用印画紙に関するものであり、更に詳しくは、複写画像の鮮明性及びトナーワーク性の優れた写真用印画紙に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、写真用印画紙としては、紙の片面に硫酸バリウムを主体とするバライタ層を塗工した、所謂バライタ紙が使用されていたが、最近では現像処理の自動化、迅速化を図るために原紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆した耐水性支持体、即ち、ポリオレフィン樹脂被覆紙が主流となってきた。

【0003】 写真用印画紙の写真構成層塗設側、即ち乳剤層塗設側の支持体表面に対して、該支持体の裏面には、鉛筆、万年筆、油性或は水性インク、ボールペン等による筆記性、或は印刷インクによる印刷性等を目的として、支持体裏面にバックコート層を設ける等、種々の改良がなされてきている。

【0004】 例えば、本出願人による特開昭60-202439号公報があり、写真用印画紙の裏面にバックコート層を塗工したポストカードが開示されてる。同公報では、バックコート層の組成物として(a)ゼラチン、(b)多孔質シリカ、(c)対ゼラチン3重量%以上のゼラチン用硬化剤を用い、各種筆記具による筆記適性の改善を行い、ポストカードに使用することを目的としている。

【0005】 又、近年に至って広く利用されているもの

に、葉書、特に官製はがきを写真用印画紙と貼り合わせたポストカードがある。例えば、ポストカードの製造方法及びポストカードに関するものとして、特開平4-97245号公報が挙げられる。同公報は、写真用印画紙の裏面に無溶剤型粘着剤層を介して葉書を貼り合わせた構成からなるポストカードを開示している。当然のことながら、該葉書、特に官製はがきは、筆記特性、印刷特性を備えている。しかし、このタイプのポストカードは、写真用印画紙と葉書の2重の厚さを有し、取扱う上で好ましくない。

【0006】 ところで、近年に至っては、パソコンコンピュータやワードプロセッサー等の普及により、これらの装置を利用してポストカードを作成することが日々行われている。このような装置を利用して作成した葉書は、他と差別化でき、作成者の個性を發揮できることから、ますます発展する可能性を秘めている。

【0007】 しかし、複数枚のポストカードを作成しようとする場合には、多くの時間を要することから、短時間で、且つ多数枚の複写ができることが望まれていた。

20 パソコンコンピュータやワードプロセッサー等で作成したオリジナル原稿をもとに、複数枚のポストカードができれば、非常に意義あるものとなる。

【0008】 複写の手段として、画像保存性、耐水性を備えたものとして、電子写真転写方式が最も好ましい。上述したような、従来技術においては、写真用印画紙に関して、電子写真転写方式を用いたトナーワーク性を備えた写真用印画紙についての示唆がなく、従来より一つの課題であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、写真用印画紙、特に画像がプリントされた写真用印画紙における非画像側の面が、電子写真転写方式によるトナーワーク性を備えていることを特徴とする写真用印画紙を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上述した問題点を解決するために鋭意研究した結果、本発明のトナーワーク性を備えた写真用印画紙を発明するに至った。

【0011】 即ち、本発明のトナーワーク性を備えた写真用印画紙は、写真構成層塗設側の支持体表面にポリオレフィン樹脂が被覆され、該支持体裏面にフィルム形成能ある樹脂が被覆された写真用印画紙で、且つ該フィルム形成能ある樹脂が、 27 dyne/cm 以上の臨界表面張力 γ_c 値(20°C)を有することを特徴とするものである。

【0012】 本発明のトナーワーク性を備えた写真用印画紙は、フィルム形成能ある樹脂が、好ましくは、 30 dyne/cm 以上の臨界表面張力 γ_c 値(20°C)であることを特徴とする。

【0013】 本発明のトナーワーク性を備えた写真用印画紙

紙は、ポリオレフィン樹脂が、好ましくは、ポリエチレン樹脂であることを特徴とする。

【0014】本発明のトナーワーク性を備えた写真用印画紙は、ポリオレフィン樹脂が、更に好ましくは二酸化チタンを含むものであることを特徴とする。

【0015】本発明のトナーワーク性を備えた写真用印画紙は、フィルム形成能ある樹脂が、ポリオレフィン樹脂であることを特徴とするものである。

【0016】本発明のトナーワーク性を備えた写真用印画紙は、フィルム形成能ある樹脂が、好ましくは、ポリエチレン樹脂であることを特徴とする。

【0017】以下、本発明のトナーワーク性を備えた写真用印画紙について、詳細に説明する。

【0018】本発明の写真用印画紙は、支持体裏面のフィルム形成能ある樹脂が、 27 dyne/cm 以上、好ましくは 30 dyne/cm 以上の臨界表面張力 γ_c 値(20°C)を有するものである。

【0019】臨界表面張力 γ_c 値は、固体(樹脂)表面の濡れ性に関するものである。種々の樹脂は、樹脂固有の γ_c 値を持ち、その大小によって樹脂間の親和性が左右される。樹脂同志の γ_c 値が近似するほど、樹脂間の親和性、即ち相溶性が良好となる。樹脂間の相溶性とは、加熱された状態で樹脂それが熱溶融し、互いに解け合う性質をいう。

【0020】本発明の写真用印画紙におけるトナーワーク性については、電子写真転写方式によるトナー自体の樹脂とフィルム形成能ある樹脂同志が、互いに相溶性を有するほどが必須条件である。即ち、トナー自体の樹脂とフィルム形成能ある樹脂との臨界表面張力 γ_c 値が近似する値であることが条件となる。

【0021】電子写真転写方式においては、 200°C に熱せられた熱ロールを通することでトナーの定着が行われる。トナーは、この熱ロールによってトナー自体の樹脂が熱溶融して紙面に熱接着することで定着される。

【0022】ところで、トナー自体の樹脂として、広く一般に使用されている樹脂は、臨界表面張力 γ_c 値 33 dyne/cm のスチレン系樹脂や臨界表面張力 γ_c 値 43 dyne/cm のポリエステル系樹脂、ポリスチレン樹脂とアクリル酸系樹脂との混合物等が挙げられ、軟化点が $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 程度の樹脂である。

【0023】このようなポリスチレン系樹脂やポリエステル系樹脂等を利用したトナーを基準として、これと相溶する写真用印画紙の支持体裏面に利用されているフィルム形成能ある樹脂の臨界表面張力 γ_c 値より、本発明のフィルム形成能ある樹脂における臨界表面張力 γ_c 値の最適値として、本発明の範囲が特定化できたのである。

【0024】本発明に用いられるフィルム形成能ある樹脂として、具体的には、以下のものが挙げられる。

【0025】例えば、フィルム形成能ある樹脂としては、ポリエチレン樹脂(臨界表面張力 γ_c 値； 31 dyne/cm)、ポリイソブチレン樹脂(同； 30 dyne/cm)等のポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂(同； 33 dyne/cm)、ポリビニルアルコール樹脂(同； 37 dyne/cm)、ポリ塩化ビニル樹脂(同； 39 dyne/cm)、ポリ塩化ビニリデン樹脂(同； 40 dyne/cm)等のポリビニル系樹脂、ポリメチルメタアクリレート(同； 36 dyne/cm)、ポリエチルメタアクリレート(同； 31.5 dyne/cm)、ポリブチルアクリレート(同； 29 dyne/cm)、ポリヘキシルアクリレート(同； 27.5 dyne/cm)等のアクリル系樹脂、ポリエステル樹脂(同； 43 dyne/cm)等の熱可塑性樹脂が挙げられ、溶融押し出しコーティング性の点から上記の中でポリオレフィン樹脂が好ましく、ポリオレフィン樹脂の中でもポリエチレン樹脂が更に好ましい。

【0026】本発明で用いられる支持体としては、塩素、次亜塩素酸塩、二酸化塩素漂白等の通常の漂白処理、並びにアルカリ抽出もしくはアルカリ処理、及び必要に応じて過酸化水素、酸素等による酸化漂白処理等、又はそれらの組み合わせ処理を施した針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、針葉樹広葉樹混合パルプの木材パルプが用いられ、又、クラフトパルプ、サルファイトパルプ、ソーダパルプ等の各種のものを用いることができる。

【0027】本発明で用いられる支持体中には、パルプスラリー調製時に各種の添加剤を含有せしめることができる。サイズ剤として、脂肪酸金属塩又は脂肪酸、特公昭62-7534号公報に記載もしくは例示のアルキルケテンダイマー乳化物或はエポキシ化高級脂肪酸アミド、アルケニル又はアルキルコハク酸無水物乳化物、ロジン誘導体等、乾燥紙力増強剤として、アニオン性、カチオン性或は両性のポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、カチオン化澱粉、植物性ガラクトマンナン等、湿潤紙力増強剤として、ポリアミンポリアミドエピクロロヒドリン樹脂等、填料として、クレー、カオリ

ン、炭酸カルシウム、酸化チタン等、定着剤として、塩化アルミニウム、硫酸バント等の水溶性アルミニウム塩等、pH調節剤として、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、硫酸等を、その他特開昭63-204251号公報、特開平1-266537号公報等に記載もしくは例示の着色顔料、着色染料、蛍光増白剤等を適宜組み合せて含有せしめるのが有利である。

【0028】又、本発明の実施に用いられる支持体中或は支持体上には、各種の水溶性ポリマーもしくは親水性コロイド又はラテックス、帶電防止剤、添加剤からなる組成物をサイズプレスもしくはタブサイズプレス或はプレード塗工、エアナイフ塗工等の塗工によって含有、或は塗設せしめることができる。水溶性ポリマーもしくは親水性コロイドとして、特開平1-266537号公報に記載もしくは例示の澱粉系ポリマー、ポリビニルアルコール系ポリマー、ゼラチン系ポリマー、ポリアクリ

ルアミド系ポリマー、セルローズ系ポリマー等、エマルジョン、ラテックス類として、石油樹脂エマルジョン、特開昭55-4027号公報、特開平1-180538号公報に記載もしくは例示のエチレンとアクリル酸（又はメタクリル酸）とを少なくとも構成要素とする共重合体のエマルジョンもしくはラテックス、スチレンーブタジエン系、スチレンーアクリル系、酢酸ビニルーアクリル系、エチレンー酢酸ビニル系、ブタジエンーメチルメタクリレート系共重合体及びそれらのカルボキシ変性共重合体のエマルジョンもしくはラテックス等、帯電防止剤として、塩化ナトリウム、塩化カリウム等のアルカリ金属塩、塩化カルシウム、塩化バリウム等のアルカリ土類金属塩、コロイド状シリカ等のコロイド状金属酸化物、ポリスチレンスルホン酸塩等の有機帯電防止剤等、顔料として、クレー、カオリン、炭酸カルシウム、タルク、硫酸バリウム、酸化チタン等、pH調節剤として、塩酸、リン酸、クエン酸、苛性ソーダ等、その他前記した着色顔料、着色染料、蛍光増白剤等の添加剤を適宜組み合わせて含有せしめるのが有利である。

【0029】本発明で用いられる支持体の厚みに関しては、特に制限はないが、その坪量は20～200g/m²のものが好ましい。

【0030】本発明における写真用印画紙の支持体の写真構成層を設ける側の面（支持体表面）には、ポリオレフィン樹脂を被覆する。

【0031】ポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリブテン樹脂、ポリペンテン樹脂等のホモポリマー、エチレンーブチレン共重合体等のα-オレフィンの2つ以上からなる共重合体、又はこれらの混合物であるが、特に溶融押し出しコーティング性、及び支持体との接着性の点からポリエチレン樹脂が特に好ましい。

【0032】ポリエチレン樹脂としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレンとプロピレン、ブチレン等のα-オレフィンとの共重合体、カルボキシ変性ポリエチレン等、又はこれらの混合物であり、各種の密度、メルトフローレート（以下、単にMFRと略す。）、分子量、分子量分布のものを使用できるが、通常、密度が0.90～0.97g/cm³の範囲、MFRが0.1～5.0g/10分、好ましくは、MFRが0.3～4.0g/10分の範囲のものを単独に或は混合して有利に使用できる。又、多層構成の場合、最外層に使用する樹脂としては、例えば、MFRが5～20g/10分の樹脂、下層に使用する樹脂として、例えば、MFRが2～10g/10分の樹脂を使用する等、別の性質、構成の樹脂を使用することもできる。

【0033】本発明における写真用印画紙の支持体表面側のポリオレフィン樹脂の被覆厚さとしては、4～70μmの範囲が有用であるが、6～45μmの範囲が好ま

しく、9～35μmの範囲が特に好ましい。

【0034】又、写真用印画紙の支持体の裏側の面（支持体裏面）は、フィルム形成能ある樹脂を被覆するが、その樹脂は、上述した樹脂を用いることができるが、支持体表面に用いた樹脂と同様の樹脂が好ましく、その被覆厚さとしては、支持体表面の樹脂と、特にカールバランスを取る範囲で適宜設定するのが好ましく、一般に4～70μm、好ましくは6～45μmである。

【0035】本発明における支持体面に樹脂を被覆する方法としては、樹脂が熱可塑性樹脂、好ましくはポリオレフィン樹脂、特に好ましくはポリエチレン系樹脂の場合には、走行する支持体上に熱可塑性樹脂組成物を溶融押し出し機を用いて、そのスリットダイからフィルム状に流延して被覆する、所謂溶融押し出しコーティング法によって被覆するのが好ましい。その際、溶融フィルムの温度は、280～340℃であることが好ましい。

【0036】スリットダイとしては、T型ダイ、L型ダイ、フィッシュテイル型ダイのフラットダイが好ましく、スリット開口径は0.1～2mmであることが望ましい。又、樹脂組成物を支持体にコーティングする前に、支持体にコロナ放電処理、火炎処理等の活性化処理を施すのが好ましい。又、特公昭61-42254号公報に記載の如く、支持体に接する側の溶融樹脂組成物にオゾン含有ガスを吹きつけた後に走行する支持体に樹脂層を被覆するのが好ましい。又、表面或は裏面の樹脂層は、逐次、好ましくは連続的に、押し出しコーティングされる、所謂タンデム押し出しコーティング方式で支持体に被覆するのが好ましい。

【0037】又、写真用印画紙の写真構成層を塗設する側の表面の樹脂層は、光沢面、特公昭62-19732号公報に記載の微粗面、マット面或は絹目面等に加工することができ、その反対側の裏面の樹脂層は、通常無光沢面に加工するのが好ましい。

【0038】本発明における写真用印画紙の樹脂層中には、各種の添加剤を含有せしめることができる。特公昭60-3430号、特公昭63-11655号、特公平1-38291号、特公平1-38292号、特開平1-105245号等の各公報に記載もしくは例示の酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウム等の白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、パルミチン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩、特開平1-105245号公報に記載もしくは例示のヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、リン系、硫黄系等の各種酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セリアンブルー、フタロシアニンブルー等のブルー系の顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガンバイオレット等のマゼンタ系の顔料や染料、特開平2-2544

40号公報に記載もしくは例示の蛍光増白剤、紫外線吸収剤等の各種の添加剤を適宜組み合わせて含有せしめることができる。それらの添加剤は、樹脂のマスターバッチ或はコンパウンドとして含有せしめるのが好ましい。

【0039】本発明の写真用印画紙において、支持体表面の樹脂被覆層の上に下引層、写真構成層を順次設けるが、下引層にはゼラチンが使用される。ゼラチンとしては、石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、酵素処理ゼラチン、ゼラチン誘導体、例えば、二塩基酸の無水物と反応したゼラチン等、各種のものを挙げることができる。

【0040】又、下引層の塗設量としては特に制限はないが、ゼラチンの塗設量として、0.1～1.0重量%の水性塗液を1～4.0g/m²塗工するのが良く、ハロゲン化銀感光材料の保存性及び支持体表面と感光層との膜付きの点から固形重量で0.005～2.0g/m²の範囲が望ましく、0.01～1.0g/m²の範囲が特に好ましい。

【0041】又、下引塗液のpHとしては、特に制限はないが、写真材料の保存性の観点からpH8以下が好ましく、pH7以下が更に好ましい。

【0042】又、本発明の下引層中には、各種の添加剤を含有せしめることができる。防腐剤として、特開平1-102551号公報に記載もしくは例示のp-ヒドロキシ安息香酸エステル化合物、ベンズイソチアゾロン化合物、イソチアゾロン化合物等、界面活性剤として、前記したもののに他にアルキルベンゼンスルфон酸塩、スルフォコハク酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤、サポニン、アルキレンオキサイド系等のノニオン系界面活性剤、特公昭47-9303号公報、米国特許第3,589,906号明細書等に記載のフルオロ化した界面活性剤、アミノ酸類、アミノアルコールのエステル類等の両性界面活性剤、硬膜剤として、活性ハロゲン化合物、ビニルスルfonyl化合物、アジリジン化合物、エポキシ化合物、アクリロイル化合物、イソシアネート化合物、クロム明ばん、硫酸クロム等の硬膜剤の他調色剤、蛍光増白剤、マット化剤、カブリ抑制剤或は安定剤、pH調節剤等を適宜組み合わせて含有せしめることができる。

【0043】本発明の下引層をポリオレフィン樹脂面上に設ける方法としては、走行する支持体面にポリオレフィン樹脂を被覆した後、巻き取るまでの間に写真構成層を設ける側の樹脂面上に、下引塗液を塗工・乾燥して下引層を設ける、所謂オンマシン法で行うのが好ましい。又、樹脂被覆紙を巻き取ってから、必要に応じて巻取りを貯蔵後、改めて下引層を設ける、所謂オフマシン法で行うこともできる。

【0044】下引塗液を塗工する装置としては、エアーナイフコーティング、ロールコーティング、バーコーティング、ワイヤーバーコーティング、ブレードコーティング、スライドホッパーコーティング、カーテンコーティング、グラビアコーティング、フ

レキソグラビアコーティング及びそれらの組み合わせ等が挙げられる。塗工に際しては、塗工に先立ち、樹脂面をコロナ放電処理、火炎処理等の活性化処理を施しておくことが望ましい。塗工された塗液の乾燥装置としては、直線トンネル乾燥機、アーチドライヤー、エアループドライヤー、サインカーブエアフロートドライヤー等の熱風乾燥機、赤外線、加熱ドライヤー、マイクロ波等を利用した乾燥機等各種乾燥装置を挙げることができる。

【0045】又、乾燥条件は任意であるが、一般には、10 60～150℃で、数秒～10分で行われる。

【0046】本発明における写真用印画紙の支持体裏面の樹脂層上には、コロナ放電処理、火炎処理等の活性化処理を施した後、帯電防止等のために各種のバックコート層を塗設してもよい。しかし、本発明においては、支持体裏面における樹脂を特定化していることから、同類の樹脂を用いるか、極く薄いバックコート層として支持体裏面に塗工されたフィルム形成能ある樹脂が露呈できる程度とし、トナー自体の樹脂との相溶性が十分反映されることが望ましい。

20 【0047】バックコート層としては、例えば、特公昭52-18020号、特公昭57-9059号、特公昭57-53940号、特公昭58-56859号、特開昭59-214849号、特開昭58-184144号等の各公報に記載もしくは例示の無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、界面活性剤等を適宜組み合わせて含有せしめることができる。

【0048】本発明における写真用印画紙は、各種の写真構成層が塗設されてカラー写真印画紙用、白黒写真印画紙用、写植印画紙用、電算写植印画紙用、レーザー光感光印画紙用、複写印画紙用、反転写真材料用、銀塩拡散転写法ネガ用及びポジ用、印刷材料用等各種の用途に用いることができる。

30 【0049】例えば、塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀感光乳剤層を設けることができる。ハロゲン化銀感光乳剤層にカラーカプラーを含有せしめて、多層ハロゲン化銀カラー写真構成層を設けることができる。又、銀塩拡散転写法用写真構成層を設けることができる。それらの写真構成層の結合剤としては、通常のゼラチンの他に、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、多糖類の硫酸エステル化合物等の親水性高分子物質を用いることができる。

40 【0050】又、上記の写真構成層には、各種の添加剤を含有せしめることができる。例えば、増感色素として、シアニン色素、メロシアニン色素等、化学増感剤として、水溶性金化合物、イオウ化合物等、カブリ防止剤もしくは安定剤として、ヒドロキシトリアゾロピリミジン化合物、メルカプト一複素環化合物等、硬膜剤としてホルマリン、ビニルスルfonyl化合物、アジリジン化合物等、塗工助剤として、アルキルベンゼンスルfonyl

酸塩、スルホコハク酸エステル塩等、その他、蛍光増白剤、鮮鋭度向上色素、帯電防止剤、pH調製剤、更にハロゲン化銀の生成・分散時に水溶性イリジウム、水溶性ロジウム化合物等を適宜組み合わせて含有せしめることができる。

【0051】本発明に係る写真材料は、その写真材料に合わせて「写真感光材料と取扱法」（共立出版、宮本五郎著、写真技術講座2）に記載されている様な露光、現像、停止、定着、漂白、安定等の処理を行うことができる。又、多層ハロゲン化銀カラー写真材料は、ベンジルアルコール、タリウム塩、フェニドン等の現像促進剤を含む現像液で処理してもよいし、ベンジルアルコールを実質的に含まない現像液で処理することもできる。

【0052】

【作用】本発明のトナーダー定着性を備えた写真用印画紙は、写真構成層塗設側の支持体表面にポリオレフィン樹脂が被覆され、該支持体裏面にフィルム形成能ある樹脂が被覆された写真用印画紙であり、該フィルム形成能ある樹脂が 27 dynes/cm 以上、好ましくは 30 dynes/cm 以上の臨界表面張力 γ_c 値（ 20°C ）を有することを特徴とする。

【0053】電子写真転写方式において、該フィルム形成能ある樹脂とトナー自体の樹脂とは、互いに近似した臨界表面張力 γ_c 値を有することで相溶性があり、熱ロールを通過した際に、熱溶融して互いに解け合い、その結果、写真用印画紙の支持体裏面でトナーを強固に定着することができる。

【0054】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。

【0055】実施例1

1. 支持体の製造

広葉樹漂白クラフトパルプ50重量%、広葉樹漂白サルファイトパルプ35重量%、並びに針葉樹漂白サルファイトパルプ15重量%からなる混合パルプをフリーネス（CSF）が $350 \text{ m}^2/\text{g}$ になるように叩解して後、パルプ100重量部に対して、カチオン化澱粉3重量部、アニオン化ポリアクリルアミド0.2重量部、アルキルケンダイマー乳化物（ケンダイマー分として）0.4重量部、ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂0.4重量部、並びに適定量の蛍光増白剤、青色染料、赤色染料を添加してパルプスラリーを調製した。調製したパルプスラリーを $200 \text{ m}/\text{min}$ で走行している長網抄紙機にのせ、適切なタービュレンスを与えつつ紙匹を形成し、線圧 50 kg/cm でウェットプレスを行った後、スムージングロールで処理し、乾燥パートで線圧 40 kg/cm で緊度プレスを行った後、カルボキシ変性ポリビニルアルコール4重量部、蛍光増白剤0.05重量部、青色染料0.002重量部、塩化ナトリウム4重量部、並びに水92重量部からなるサイズプレス液を 25 g/m^2

サイズプレスし、最終的に得られる支持体水分が絶乾水分で8重量%になるよう乾燥し、線圧 50 kg/cm の条件でマシンカレンダー処理し、坪量 170 g/m^2 の支持体を製造した。

【0056】2. 支持体裏面への樹脂被覆

上記により製造した支持体を用い、写真構成層を塗設する側とは反対側の支持体裏面をコロナ放電処理した後、重合度10000、融点 106°C のポリエチレン樹脂（臨界表面張力 γ_c 値； 31 dynes/cm ）を樹脂温度 320°C の条件下、走行速度 $150 \text{ m}/\text{min}$ で $28 \mu\text{m}$ の厚さになるようにタンデム方式により、溶融押し出しコーティングした。

【0057】3. 支持体表面への樹脂被覆

上記により支持体裏面に樹脂被覆した後、支持体表面をコロナ放電処理した後、該表面に低密度ポリエチレン樹脂（密度； 0.92 g/cm^3 、MFR； 8.5 g/10 min ）47.5重量%、含水酸化アルミニウム（二酸化チタンに対して、 Al_2O_3 分として0.75重量%）で表面処理したアナターゼ型二酸化チタン顔料50重量%とステアリン酸亜鉛2.5重量%からなる二酸化チタン顔料のマスターbatch 20重量部、低密度ポリエチレン樹脂（密度； 0.92 g/cm^3 、MFR； 4.5 g/10 min ）65重量部と高密度ポリエチレン樹脂（密度； 0.97 g/cm^3 、MFR； 7.0 g/10 min ）15重量部からなる樹脂組成物を樹脂温度 325°C の条件下、走行速度 $150 \text{ m}/\text{min}$ で $30 \mu\text{m}$ の厚さになるようにタンデム方式により、溶融押し出しコーティングした。

【0058】4. 下引塗液の塗工

支持体表面の樹脂被覆面にコロナ放電処理を施し、ゼラチン1.5g、パラオキシ安息香酸ブチルの10重量%メタノール溶液0.3g、スルホコハク酸-2-エチルヘキシルエステル塩のメタノールと水の5重量%混合液0.45gを含み、全量を水で 100 g に調製した配合の下引塗液をゼラチン塗工量 0.06 g/m^2 になるように均一に塗工した。

【0059】5. 乳剤層の塗工

支持体表面の下引層上に、乳剤層及びその保護層を設けて白黒写真印画紙を得た。乳剤層は、ヘキサクロロイリジウム（III）酸カリウム $1.2 \times 10^{-5} \text{ g}$ の存在下に、ゼラチン14.4g中に硝酸銀で 19.2 g 分のハロゲン化銀粒子を生成・分散して製造した $\text{AgBr}/\text{AgCl}/\text{AgI} = 95/4.5/0.5$ （モル%）なるハロゲン組成を有する平均粒子径 $0.6 \mu\text{m}$ の最適感度に硫黄増感と金増感により併用増感した実質的に[1,0,0]面からなる中性法ハロゲン化銀写真乳剤を含み、更に成膜に必要なゼラチンの他、適量の安定剤、増感色素、塗工助剤、硬膜剤、蛍光増白剤、増粘剤、フィルター染料等を含み、硝酸銀で 2.2 g/m^2 、ゼラチンで 4.4 g/m^2 に相当する塗工量で、保護層と共にEバー方式で塗工速度 $220 \text{ m}/\text{min}$ で重層塗工した。保

護層は、 2 g/m^2 に相当するゼラチンの他に塗工助剤、硬膜剤を含む。以上の工程により、写真用印画紙を製造した。

【0060】実施例2～5及び比較例1

実施例1の支持体裏面への樹脂被覆で使用したポリエチレンの代りに、下記の表1に示した種々の臨界表面張力 γ_c 値を有する樹脂を用いた以外は、実施例1と同様にして写真用印画紙を製造した。

【0061】上記実施例1～5及び比較例1で製造した写真用印画紙について、通常の露光、現像、定着、水洗、乾燥して以下の評価用の試料とした。なお、評価方法は、以下のとおりである。

【0062】評価：

[画像の鮮明性] 電子写真複写機（コニカ社製、商品名；U-BIX4155AF）により、予め作成した原*

例	支持体裏面に使用した樹脂	臨界表面張力 (dyne/cm)	画像の鮮明性	トナー定着性
実施例1	ポリエチレン	31	○	○
実施例2	ポリヘキシルアクリレート	27.5	△	△
実施例3	ポリスチレン	33	○	○
実施例4	ポリメチルメタアクリレート	36	○	○
実施例5	ポリエチル	43	○	○
比較例1	ポリオクチルアクリレート	23.5	△	×

上記表1の結果より、本発明の写真用印画紙は、複写画像の鮮明性及びトナー定着性共に実用的に問題なく、特に、臨界表面張力 γ_c 値が 31 dyne/cm 以上では良好な結果であった。一方、臨界表面張力 γ_c 値が 23.5 dyne/cm の比較例1では、トナー定着性において劣った。

* 稿を用い、上記で得た写真用印画紙の裏面にトナー定着されるように複写を行い、原稿通りに複写されているかどうかを目視で判断した。評価基準として、カスレがなく良好な複写状態のものを○、ややカスレがあるが実用的に問題ないものを△、カスレが多く実用的に問題あるものを×とした。

【0063】[トナー定着性] 上記の電子写真複写機により作成した複写物に、セロテープを貼付けて後、急激にセロテープを剥離し、複写物が支持体裏面上に保持されるかどうかをみた。評価基準として、セロテープにより剥離されないものを○、やや剥離されるが実用上問題ないものを△、剥離が大きいものを×とした。

【0064】

【表1】

※【0065】

【発明の効果】 本発明の写真用印画紙は、支持体裏面に特定の臨界表面張力 γ_c 値を有するフィルム形成能ある樹脂を用いて塗工することにより、良好な複写画像の鮮明性及びトナー定着性を得られ、ポストカードの用途を代表として種々の用途に利用することができる。

フロントページの続き

(51) Int.CI.⁶

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 03 C 1/95

101 B

G 03 G 7/00

G 03 C 1/76 502